



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-43270

(P 2 0 0 2 - 4 3 2 7 0 A)

(43) 公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)		
H01L 21/304	647	H01L 21/304	647	A	3B116
			647	Z	3B201
	645		645	D	
B08B 3/08		B08B 3/08		Z	
3/10		3/10		Z	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-222297(P 2000-222297)

(22) 出願日 平成12年7月24日(2000.7.24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 武石 英見

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 亀井 英徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

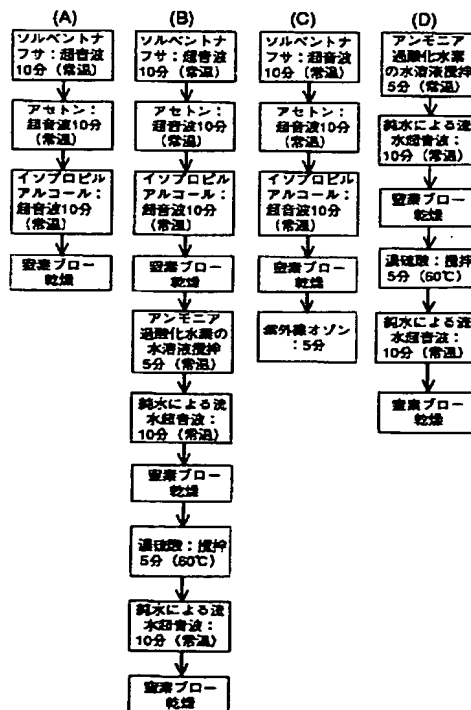
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 有機洗浄により基板表面にハイドロカーボンが強固に付着することを防止し、あるいは基板表面にハイドロカーボンが付着した場合でも、それを効率的に除去する基板洗浄方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 基板の有機洗浄において、使用する全ての有機溶媒を沸点よりも低い温度で維持することにより、有機溶媒中のハイドロカーボンが基板表面に強固に付着することを防止する。また、基板を有機洗浄した後、さらに酸やアルカリによる洗浄、あるいは紫外線オゾンによる洗浄を行うことで、基板表面に付着したハイドロカーボンを有効に除去する。また、基板洗浄に有機溶媒を用いず、酸やアルカリを用いることで、ハイドロカーボンの基板表面への付着を防止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】沸点よりも低い温度に維持した有機溶媒を用いて基板洗浄する有機洗浄工程を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法。

【請求項2】酸性溶液を用いて基板を洗浄する酸洗浄工程、及び／又はアルカリ性溶液を用いて基板を洗浄するアルカリ洗浄工程を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法。

【請求項3】紫外線オゾンで基板を洗浄する紫外線オゾン洗浄工程を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用

基板の洗浄方法。

【請求項4】有機溶媒を用いて基板洗浄する有機洗浄工程と、前記有機洗浄工程の後に、酸性溶液で基板を洗浄する酸洗浄工程及び／又はアルカリ性溶液で基板を洗浄するアルカリ洗浄工程と、を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法。

【請求項5】有機溶媒を用いて基板洗浄する有機洗浄工程と、前記有機洗浄工程の後に、紫外線オゾンで基板を洗浄する紫外線オゾン洗浄工程と、を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法。

【請求項6】前記有機洗浄工程が沸点よりも低い温度に維持した有機溶媒を用いて基板洗浄する有機洗浄工程であることを特徴とする請求項4または5のいずれかに記載の窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法。

【請求項7】純水で基板を洗浄する純水洗浄工程を備えたことを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法。

【請求項8】前記窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の表面が窒化ガリウム系化合物半導体からなることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ダイオードや半導体レーザ等の発光素子に利用される窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化ガリウム系化合物半導体は、発光ダイオードや半導体レーザ等の短波長発光素子用の半導体材料として利用されており、これらの発光素子は通常、基板上に窒化ガリウム系化合物半導体薄膜を積層した構造が用いられている。

【0003】窒化ガリウム系化合物半導体に用いられる基板は、サファイアが一般的であり、その他にもSiC、GaN、ZnO、GaAs等がある。これらの基板上に高品質な窒化ガリウム系化合物半導体薄膜を作製するためには、基板表面に付着した有機物等の不純物をあらかじめ除去する必要がある。そこで、一般的に基板の洗浄が行われている。

【0004】基板表面の有機物を除去するための洗浄方法は例えば、「表面物性工学ハンドブック」のP371に掲示されている。ここでは、基板表面の汚染有機物を溶解する有機溶媒あるいは可溶化する界面活性剤溶液

(アルカリ金属を含まない非イオン系のもの)で処理する方法や、酸化剤等により、有機物を酸化分解して揮散させる方法が紹介されており、基板表面の高い洗浄効果が得られている。

【0005】一般的に、半導体製造プロセスにおける基板の有機洗浄には、容易に入手可能で有機物除去効果の高い、有機溶媒が用いられており、半導体薄膜の作製上特に問題のないレベルの清浄な基板表面を得ることができる。基板洗浄用の有機溶媒の種類については、例えば、「最適精密洗浄技術」のP108～P109の一覧表に掲示されているが、一般的にはソルベントナフサ、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の有機溶媒を組み合わせて用いることが多い。これらの有機溶媒は通常、親水性の低いものから親水性の高いものへ順に用いられ、例えば、ソルベントナフサ、アセトン、メタノールの順に有機洗浄が行われている。

【0006】このような基板の有機洗浄には、煮沸した有機溶媒が一般的に用いられており、有機溶媒を煮沸することによって、基板表面の有機物の除去効果を高めたり、基板乾燥をむらなく行うことができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述のような基板の有機洗浄方法を用いることにより、窒化ガリウム系化合物半導体以外の大半の化合物半導体からなる発光素子は問題なく作製されている。

【0008】ところが、窒化ガリウム系化合物半導体よりなる発光素子に関しては、前述のように、有機溶媒の煮沸による基板の洗浄や乾燥を行った場合、前記発光素子の特性が大幅に低下するといった問題点がある。

【0009】例えば、基板を有機溶媒で洗浄する際に、有機溶媒の煮沸を行ったGaN基板Aと、有機溶媒の煮沸を行わなかったGaN基板Bを準備し、それらの基板上に窒化ガリウム系化合物半導体よりなる発光素子をそれぞれ同一条件で作製した場合、GaN基板A上に作製した発光素子は、GaN基板B上に作製した発光素子と比較して、光出力が半分以下まで低下した。

【0010】また、GaN基板だけでなく、サファイア基板やSiC基板を用いた窒化ガリウム系化合物半導体よりなる発光素子についても、程度の差はあるが、同様に発光特性の低下が発生した。

【0011】このような発光素子の発光特性の低下は、従来のように基板の洗浄や乾燥を、有機溶媒の煮沸によって行うことで、有機溶媒中のヒドロカーボンが基板表面に付着し、このヒドロカーボンが基板の上に作製する窒化ガリウム系化合物半導体に何らかの影響を与え

ることで生じたと推察される。

【0012】このような例は、他の化合物半導体よりなる発光素子では報告されておらず、窒化ガリウム系化合物半導体特有の問題であると考えられる。

【0013】ところで、基板の有機洗浄時には、少なくとも有機溶媒に含まれるハイドロカーボン (C_mH_n) や水分等の不純物が基板表面に付着し、基板乾燥後も基板表面に残る。それと同時に、基板表面には空気中の酸素により酸化膜が形成される。そこで、清浄な基板表面を得るため、有機洗浄後の基板上に化合物半導体薄膜を積層する前に、薄膜成長装置内において基板を高温で加熱し、水分等の不純物や酸化膜を飛ばすためのサーマルクリーニングが一般的に行われている。

【0014】サファイア、SiC等の基板を用いる場合、前記サーマルクリーニングは水素および窒素雰囲気中において、約1000℃の高温で行う。このサーマルクリーニングは雰囲気中の水素濃度を高くする程、不純物や酸化膜の除去効果が高くなるが、特に有機溶媒の煮沸によって基板表面に付着するハイドロカーボンは、表面に強固に付着しており、サーマルクリーニングでも十分に除去できず、基板表面上に残ってしまうと考えられる。

【0015】特に、窒化ガリウム系化合物半導体からなる基板上に、窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光素子を作製した場合には、このようなハイドロカーボンによる基板表面の汚染の影響が強く現れる傾向がある。

【0016】また、窒化ガリウム系化合物半導体からなる基板の場合は、サーマルクリーニングにおいて、不純物や酸化膜の除去効果を高めるために雰囲気中の水素濃度を高めると、基板表面からの窒素の脱離による結晶性劣化が生じるため、サーマルクリーニングによる基板表面のハイドロカーボン除去が有効に実施できないという事情もある。

【0017】そこで本発明は、基板表面にハイドロカーボンが強固に付着することを防止する基板の洗浄方法、あるいは基板表面にハイドロカーボンが付着した場合でもその大半を除去する基板の洗浄方法を提供することにより、発光特性の低下のない窒化ガリウム系化合物半導体薄膜よりなる発光素子を作製可能とすることを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法において、使用するすべての有機溶媒をその沸点よりも低い温度（望ましくは常温）に維持して有機洗浄を行う工程を備えた構成よりなる。この構成により、有機溶媒中のハイドロカーボンが基板表面に強固に付着することを防止する窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法を提供することができる。

【0019】また、本発明は、窒化ガリウム系化合物半

導体成長用基板の洗浄方法において、酸性溶液を用いて基板を洗浄する酸洗浄工程、又はアルカリ性溶液を用いて基板を洗浄するアルカリ洗浄工程、又は紫外線オゾンで基板を洗浄する紫外線オゾン洗浄工程を備えた構成よりなる。この構成により、基板表面に付着している、あるいは有機溶媒による洗浄時に基板表面に付着したハイドロカーボンを、酸、アルカリ、又は紫外線オゾンにより酸化分解し、ハイドロカーボンによる基板表面の汚染を低減することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の発明は、沸点よりも低い温度に維持した有機溶媒を用いて基板洗浄する有機洗浄工程を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法であり、有機溶媒による洗浄において基板表面の有機物等の汚染物を有効に除去できるとともに、有機洗浄工程における有機溶媒自体によるハイドロカーボンの基板表面への強固な付着を防止することができるという作用を有する。

【0021】請求項2に記載の発明は、酸性溶液を用いて基板を洗浄する酸洗浄工程、及び／又はアルカリ性溶液を用いて基板を洗浄するアルカリ洗浄工程を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法であり、基板表面に付着したハイドロカーボンを、酸洗浄及び／又はアルカリ洗浄により除去することができるという作用を有する。

【0022】請求項3に記載の発明は、紫外線オゾンで基板を洗浄する紫外線オゾン洗浄工程を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法であり、基板表面に付着したハイドロカーボンを、紫外線オゾン洗浄により除去することができるという作用を有する。

【0023】請求項4に記載の発明は、有機溶媒を用いて基板洗浄する有機洗浄工程と、前記有機洗浄工程の後に、酸性溶液で基板を洗浄する酸洗浄工程及び／又はアルカリ性溶液で基板を洗浄するアルカリ洗浄工程と、を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法であり、有機溶媒による洗浄において基板表面の有機物等の汚染物を有効に除去できるとともに、有機洗浄工程において有機溶媒自体により基板表面に付着したハイドロカーボンを、酸洗浄及び／又はアルカリ洗浄により除去することができるという作用を有する。

【0024】請求項5に記載の発明は、有機溶媒を用いて基板洗浄する有機洗浄工程と、前記有機洗浄工程の後に、紫外線オゾンで基板を洗浄する紫外線オゾン洗浄工程と、を備えた窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法であり、有機溶媒による洗浄において基板表面の有機物等の汚染物を有効に除去できるとともに、有機洗浄工程において有機溶媒自体により基板表面に付着したハイドロカーボンを、紫外線オゾン洗浄により除去することができるという作用を有する。

【0025】請求項6に記載の発明は、前記有機洗浄工

程が沸点よりも低い温度に維持した有機溶媒を用いて基板洗浄する有機洗浄工程であることを特徴とする請求項4または5のいずれかに記載の窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法であり、有機溶媒による洗浄において基板表面の有機物等の汚染物を有効に除去できるとともに、有機洗浄工程において有機溶媒自体により基板表面に付着したハイドロカーボンを、酸洗浄、アルカリ洗浄、又は紫外線オゾン洗浄により除去することができるという作用を有する。

【0026】請求項7に記載の発明は、純水で基板を洗浄する純水洗浄工程を備えたことを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法であって、基板表面に付着したハイドロカーボン、有機溶媒、酸性溶液、アルカリ性溶液の洗浄を行うことができるという作用を有する。

【0027】請求項8に記載の発明は、前記窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の表面が窒化ガリウム系化合物半導体からなることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法であり、窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光素子に対して、ハイドロカーボンの影響を受けやすい、窒化ガリウム系化合物半導体からなる基板の表面を、有機溶媒自体によるハイドロカーボンで汚染されるのを防止することができるという作用を有する。

【0028】以下、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法について図面を用いながら説明する。

【0029】図1(A)は、本発明の実施の形態1に係る基板洗浄工程のフローチャート、図1(B)は、本発明の実施の形態2に係る基板洗浄工程のフローチャート、図1(C)は、本発明の実施の形態3に係る基板洗浄工程のフローチャート、図1(D)は、本発明の実施の形態4に係る基板洗浄工程のフローチャート、を示している。

【0030】(実施の形態1) 本発明の実施の形態1では、図1(A)のフローチャートに示すように、沸点よりも低い温度(望ましくは常温)に維持した有機溶媒中に基板を浸漬した状態で、超音波照射による洗浄(以下、「超音波洗浄」と略称する。)を行った後、窒素ブローによって基板表面の有機溶媒を乾燥除去する。

【0031】この方法であれば、基板の有機洗浄および乾燥段階において、基板を煮沸することがないので、基板表面にハイドロカーボンが強固に付着することを防止でき、基板表面のハイドロカーボンの大半を除去することができる。

【0032】(実施の形態2) 本発明の実施の形態2では、図1(B)のフローチャートに示すように、有機溶媒中に基板を浸漬した状態で、超音波洗浄を行った後、窒素ブローによって基板表面の有機溶媒を乾燥除去する。

【0033】次に、アルカリによる洗浄を行った後、純水オーバーフロー中での超音波洗浄によって、基板表面に付着したアルカリを置換除去し、窒素ブローによって基板表面の水分を乾燥除去する。

【0034】続いて、酸による洗浄を行った後、純水の流水中での超音波洗浄によって、基板表面に付着した酸を置換除去する。最後は、窒素ブローにより、基板表面の水分を乾燥除去する。

【0035】この方法では、有機洗浄の後になお基板表面に付着するハイドロカーボンを、酸やアルカリによる酸化分解作用によって分解し、除去することができる。

【0036】また、酸には濃硫酸、硝酸、塩酸等、アルカリにはアンモニア過酸化水素の水溶液や水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等を用いることができる。

【0037】洗浄の手順としては、酸洗浄とアルカリ洗浄が逆でもよいし、酸とアルカリのどちらか片方のみの洗浄でも、基板表面に付着したハイドロカーボンの除去効果は得られる。

【0038】(実施の形態3) 本発明の実施の形態3では、図1(C)のフローチャートに示すように、有機溶媒中に基板を浸漬した状態で、超音波洗浄を行った後、窒素ブローにより、基板表面の有機溶媒を乾燥除去する。続いて、紫外線オゾン法により、基板表面のハイドロカーボンを除去する。

【0039】この方法では、有機洗浄の後になお基板表面に付着するハイドロカーボンを、オゾンの分解で生成されたラジカル酸素と作用させることによって、CO、CO₂、H₂Oに酸化分解し、除去することができる。

【0040】ここで、実施の形態1~3に共通する内容として、有機洗浄に用いられる有機溶媒は、ソルベントナフサ、アセトン、アルコール(イソプロピルアルコール、エタノール、メタノール等)等が用いられるが、前述のように、親水性の低い有機溶媒(ソルベントナフサ等)から親水性の高い有機溶媒(アルコール等)へと順に洗浄を行うことが望ましい。

【0041】有機洗浄は、基板を有機溶媒に浸漬して超音波洗浄する方法以外に、有機溶媒をノズル等で基板に注ぎながら洗浄するスプレー洗浄法を用いることもできる。

【0042】また、有機洗浄の直後に純水洗浄を行うことにより、基板表面への有機溶媒自体によるハイドロカーボンの付着を防止する効果がある。

【0043】純水洗浄は、有機洗浄後、基板を一旦乾燥させた後で行うこともできるが、有機洗浄後、有機溶媒を直ぐに純水に置換して行うことが好ましい。

【0044】(実施の形態4) 本発明の実施の形態4では、図1(D)のフローチャートに示すように、図1(B)の工程において、有機溶媒による洗浄を実施しないものである。

【0045】まず最初に、アルカリによる洗浄を行った

後、純水オーバーフロー中での超音波洗浄によって、基板表面に付着したアルカリを置換除去する。続いて、酸による洗浄を行った後、純水オーバーフロー中での超音波洗浄によって、基板表面に付着した酸を置換除去する。最後は、窒素ブローにより、基板表面の水分を乾燥除去する。

【0046】これは、表面の汚染レベルが低い基板を用いる場合に有効な洗浄方法であり、基板表面に付着するハイドロカーボン等を、酸やアルカリによる酸化分解作用によって分解し、除去することができる。また、全く有機溶媒を用いることがないので、有機溶媒自体による基板表面へのハイドロカーボンの付着を防止することができ、すぐれた洗浄効果を得ることができる。

【0047】また、酸には濃硫酸、硝酸、塩酸等、アルカリにはアンモニア過酸化水素水素や水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等を用いることができる。

【0048】洗浄の手順としては、酸洗浄とアルカリ洗浄が逆でもよいし、酸とアルカリのどちらか片方のみの洗浄でも、基板表面に付着したハイドロカーボンの除去効果は得られる。

【0049】ここで、実施の形態1～4に共通する内容として、基板の乾燥は、窒素ブローによる方法以外に、他の清浄なガスでブローしてもよく、スピンドライや熱風循環乾燥、赤外線ランプ加熱乾燥による方法等で行ってもよい。

【0050】基板は、サファイア、SiC、GaAs、ZnO等の基板の他に、表面が窒化ガリウム系化合物半導体からなる基板（サファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を積層した基板等）に対しても、実施の形態1～4の洗浄方法を用いることができる。特に、表面が窒化ガリウム系化合物半導体からなる基板上に作製した窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光素子の発光特性は、基板表面に付着したハイドロカーボンの影響を受けやすい。

【0051】そこで、本発明の洗浄方法を適用することにより、基板表面へのハイドロカーボンの付着が抑制又は防止できるため、表面が窒化ガリウム系化合物半導体からなる基板上に作製する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の発光特性の低下をなくすることができる。

【0052】

【実施例】（実施例1）以下、本発明の実施例1について、図2を用いながら説明する。

【0053】図2は本発明の実施例1から4および比較例1に係る基板の洗浄方法を適用した窒化ガリウム系化合物半導体の層構造を表す断面図である。

【0054】MOCVD装置を用いて、サファイア基板上にGa_{0.9}Nを1μm積層したもの（2インチφウェハーを2等分した一方）を基板1とし、洗浄に用いた。

【0055】まず、洗浄に使用する500ccのピーカー（パイレックス（登録商標）製）は、フッ酸で十分に

洗浄しておき、基板1はハンガーに縦置きした。

【0056】次に、3つのピーカー（A～C）にソルベントナフサ、アセトン、イソプロピルアルコールを各300ccずつ入れた。ただし、前記の3つのピーカー内の各有機溶媒はすべて常温で用いている。

【0057】ソルベントナフサの入ったピーカーA内に基板1を乗せたハンガーを浸漬し、10分間の超音波洗浄を行った。次に、アセトンの入ったピーカーB内にハンガーを浸漬し、同様に10分間の超音波洗浄を行った。さらに、イソプロピルアルコールの入ったピーカーC内にハンガーを浸漬し、同様に10分間の超音波洗浄を行った。

【0058】続いて、純水オーバーフロー中で、10分間の超音波洗浄を行うことにより、イソプロピルアルコールを純水に置換した。

【0059】その後、ピンセットで濾紙上に基板を1乗せ、基板1の中央より、窒素ガンを用いて窒素ブローを行い、基板1の表面の水分を基板の周辺へと吹き飛ばし、乾燥除去した。

【0060】そして、前記洗浄済の基板1をMOCVD装置の反応炉内に載置した。

【0061】まず、窒素を4リットル/分、水素を4リットル/分、アンモニアを2リットル/分、で流しながら、基板1の温度を室温から1050℃まで昇温させた後、温度を2分間保持して、基板1の表面に残留している有機物等の汚染物や水分等を取り除いた。

【0062】次に、窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80μmol/分、で供給し、Ga_{0.9}N層2を0.2μmの厚さで成長させた。

【0063】次に、TMGの供給を止めて基板温度を700℃にまで降下させ、700℃において、窒素を14リットル/分で流しながら、アンモニアを6リットル/分、TMGを4μmol/分、TMIを1μmol/分、で供給して、アンドープのIn_{0.2}Ga_{0.8}Nからなる単一量子井戸構造の井戸層3を2nmの厚さで成長させた。

【0064】井戸層を成長後は、TMIの供給を止め、窒素を14リットル/分で流しながら、TMGを2μmol/分で供給し、基板温度を1050℃に向けて昇温させながら、アンドープのGa_{0.9}N層4を4nmの厚さで成長させ、基板温度が1050℃に達したら、窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80μmol/分、で供給してGa_{0.9}Nの最上層5を100nmの厚さで成長させた。このようにして得られた窒化物半導体を試料1とした。

【0065】（比較例1）洗浄用の基板として、MOCVD装置を用いて、サファイア基板上にGa_{0.9}Nを1μm積層したもの（実施例1で用いた2インチφウェハーを

2等分した基板の他方)を用いた。

【0066】また、500ccのピーカーDを追加(イソプロピルアルコール煮沸用)し、合計4個とした。

【0067】まず、実施例1と同じ手順で、ソルベントナフサ、アセトン、イソプロピルアルコール(すべて常温)で順次に超音波洗浄を各10分間行った。また、事前にピーカーDにはイソプロピルアルコールを300cc入れ、ホットプレートで煮沸しておく。

【0068】常温でのイソプロピルアルコールの超音波洗浄後、煮沸したイソプロピルアルコールの入ったピーカーD内にハンガーを浸漬し、5分間加熱した。加熱後は、煮沸の泡が基板表面に接触しないよう、速やかにハンガーを引き上げ、ピンセットで基板を取り出した。基板表面は、引き上げた時点では既に乾燥していた。

【0069】このようにして洗浄した基板1は、実施例1の基板と同時にMOCVD装置の反応管に載置し、実施例1に記載の成長を行い、得られた窒化物半導体を試料2とした。

【0070】実施例1の試料1と比較例1の試料2について、フォトルミネッセンス(PL)測定装置を用いてPL強度の比較を行った。PL測定装置に用いた励起光はHe-Cdレーザ(波長325nm)で、励起強度は10mWとした。

【0071】その結果、試料1のPL強度は試料2のPL強度に比較して約20倍の強度が得られた。これは、基板の有機洗浄において、イソプロピルアルコールの煮沸を行うか、行わないかの差を明確に示しており、イソプロピルアルコールの煮沸を行わないことにより、基板表面へのハイドロカーボンの付着を抑制でき、この基板上に成長したInGaN井戸層を有する窒化ガリウム系化合物半導体の発光特性を向上させることができた。

【0072】なお、比較例1ではイソプロピルアルコールの煮沸を行っているが、アセトン、エタノール、及びメタノールによる煮沸によっても、前記窒化ガリウム系化合物半導体のPL強度が低下することを確認した。

【0073】(実施例2)実施例1と同様に、MOCVD装置を用いて、サファイア基板上にGaNを1μm積層したものを洗浄用の基板6として用いた。

【0074】また、この洗浄で使用する500ccのピーカーA~Gは計7個である。ピーカーA~Dは比較例1と同じ物を準備した。

【0075】まず、比較例1と同じ基板洗浄および基板乾燥を行った後、常温のアンモニア過酸化水素の水溶液(NH₃:H₂O₂:H₂O=1:1:5)300ccの入ったピーカーEにハンガーを浸漬し、5分間攪拌した後、純水オーバーフロー中での超音波洗浄を行った。そして、基板表面を窒素ブローで乾燥した。

【0076】次に、濃硫酸300cc(ホットプレートで60℃に保持)の入ったピーカーFにハンガーを浸漬し、5分間攪拌した後、純水を満たしたピーカーGを用

いて純水オーバーフロー中での超音波洗浄を行った。そして基板表面を窒素ブローで乾燥した。

【0077】このようにして洗浄した基板を実施例1と同じ成長方法で同じ窒化物半導体を作製し、試料3とした。

【0078】試料3のPL強度を測定したところ、試料1のPL強度の60%であり、比較例1における試料2のPL強度が試料1のその5%であったのに比較して大幅に改善された。

【0079】これより、基板洗浄や基板乾燥における有機溶媒(この例ではイソプロピルアルコール)の煮沸を行うことによって基板表面に強固に付着したハイドロカーボンの多くを、アルカリ洗浄及び酸洗浄を行うことにより除去することができた。

【0080】(実施例3)実施例1と同様に、MOCVD装置を用いて、サファイア基板上にGaNを1μm積層したものを洗浄用の基板1として用いた。

【0081】この例では、比較例1と同じ基板洗浄および基板乾燥を行った後、オゾン発生装置を持つ紫外線照射装置を用いて紫外線オゾン洗浄を5分間行った。

【0082】このようにして洗浄した基板を実施例1と同じ成長方法で同じ窒化物半導体を作製し、試料4とした。

【0083】試料4のPL強度を測定したところ、試料1のPL強度の80%であり、さらなる改善が得られた。

【0084】これより、基板洗浄や基板乾燥における有機溶媒(この例ではイソプロピルアルコール)の煮沸を行うことによって基板表面に強固に付着したハイドロカーボンも、紫外線オゾン洗浄を行うことにより、その多くを除去することができた。

【0085】(実施例4)実施例1と同様に、MOCVD装置を用いて、サファイア基板上にGaNを1μm積層したものを洗浄用の基板として用いた。

【0086】この例では、実施例2の洗浄方法において、基板の有機洗浄(ソルベントナフサ浸漬~イソプロピルアルコール煮沸乾燥)を省略した洗浄方法を適用した。

【0087】このようにして洗浄した基板を実施例1と同じ成長方法で同じ窒化物半導体を作製し、試料5とした。

【0088】試料5のPL強度を測定したところ、試料1のPL強度と同等の強度が得られた。

【0089】これより、有機洗浄を行わないことで、有機溶媒自体のハイドロカーボンが基板表面に付着することを防止し、さらに、アルカリ洗浄及び酸洗浄を行うことにより、洗浄前に付着した有機物等の汚染物の大半を除去することができた。

【0090】また、洗浄前に基板表面に有機物が多量に付着している場合は、より洗浄効果を高めるため、実施

例2のように、アルカリ洗浄及び酸洗浄を行う前に、有機洗浄を行うことが望ましい。

【0091】（実施例5）本発明の第2の実施例である窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子の製造方法について図面を参照しながら説明する。

【0092】図3は本発明の実施例2に係る基板の洗浄方法を適用した窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光素子の層構造を表す断面図である。

【0093】HVPE法（ハイドライド気相成長法）により、サファイア基板上に120 μ m厚のGaNを積層した後、基板表面の凹凸を除去するために、ダイヤモンドスラリー（砥粒）を用いて深さ10 μ mの研磨を行なった。研磨後は、有機洗浄により研磨時の潤滑油、ワックス等の有機物や不純物を除去した後、GaN表面に発生した機械加工によるダメージ層を反応性イオンエッチング法により除去した。このようにして、表面がGaNからなる基板6を形成した。

【0094】縦置きした前記基板をハンガーに置き、フッ酸で十分洗浄した500ccのピーカー（パイレックス製）を7個（A～G）準備し、A～Cのピーカーにソルベントナフサ、アセトン、イソプロピルアルコールを300ccずつ入れた。ただし、前記の3個のピーカー内の各有機溶媒はすべて常温で用いている。

【0095】まず、ソルベントナフサの入ったピーカーA内に基板6を乗せたハンガーを浸漬し、10分間の超音波洗浄を行った。次に、アセトンの入ったピーカーB内にハンガーを浸漬し、同様に10分間の超音波洗浄を行った。さらに、イソプロピルアルコールの入ったピーカーC内にハンガーを浸漬し、同様に10分間の超音波洗浄を行った。

【0096】続いて、純水オーバーフロー中で、10分間の超音波洗浄を行うことにより、イソプロピルアルコールを純水に置換した。

【0097】その後、ピンセットで濾紙上に基板6を乗せ、基板の中央より、窒素ガンをを用いて窒素ブローを行い、基板表面の水分を基板の周辺へと吹き飛ばし、乾燥除去した。

【0098】次に、アンモニア、過酸化水素、水を1:1:5で混合したアルカリ水溶液が300cc入ったピーカーDにハンガーを入れ、5分間の攪拌を行った後、純水の入ったピーカーEにハンガーを移し、純水をオーバーフローさせながら超音波洗浄を10分間行った後、ピンセットで濾紙上に基板6を乗せ、基板6の中央より、窒素ガンをを用いて窒素ブローを行い、基板表面の水分を基板の周辺へと吹き飛ばし、乾燥した。

【0099】次に、ホットプレートで60℃に保持した濃硫酸が300cc入ったピーカーFにハンガーを移し、5分間の酸洗浄を行った後、純水の入ったピーカーGにハンガーを移し、純水をオーバーフローさせながら超音波洗浄を10分間行った。続いて、ピンセットで濾

紙上に基板を乗せ、基板の中央より、窒素ガンをを用いて窒素ブローを行い、基板表面の水分を基板の周辺へと吹き飛ばし、乾燥した。

【0100】このようにして洗浄した基板6をMOCVD装置の反応管内の基板ホルダーに載置した。

【0101】まず、窒素を4リットル/分、水素を4リットル/分、アンモニアを2リットル/分、で流しながら、基板6の温度を室温から1050℃まで昇温させた後、2分間保持して、基板6の表面に残留している有機物等の汚れや水分を取り除いた。

【0102】その後、基板6の温度を1050℃に保持して、キャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80 μ mol/分、10ppm希釈のSiH₄を10cc/分、で供給して、SiをドーブしたGaNからなる第1のn型クラッド層7を2 μ mの厚さで成長させた。

【0103】第1のn型クラッド層7を成長後、基板6の温度を1050℃に保ち、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 μ mol/分、TMAを3 μ mol/分、で供給して、アンドープのAl_{0.15}Ga_{0.85}Nからなる第2のn型クラッド層8を20nmの厚さで成長させた。

【0104】第2のn型クラッド層8を成長後、TMGとSiH₄の供給を止め、基板温度を700℃にまで低下させ、700℃において、キャリアガスとして窒素を14リットル/分で流しながら、アンモニアを6リットル/分、TMGを4 μ mol/分、TMIを1 μ mol/分、で供給して、アンドープのIn_{0.15}Ga_{0.85}Nからなる単一量子井戸構造からなる発光層9を2nmの厚さで成長させた。

【0105】発光層9を成長後、TMIの供給を止め、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを6リットル/分、TMGを2 μ mol/分で供給して、基板6の温度を1050℃に向けて昇温させながら、引き続きアンドープのGaNからなる中間層10を4nmの厚さで成長させた。

【0106】中間層10を形成後は、基板6の温度を1050℃に保ち、引き続き、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 μ mol/分、TMAを3 μ mol/分、Cp₂Mgを0.4 μ mol/分、で供給して、MgをドーブさせたAl_{0.15}Ga_{0.85}Nからなるp型クラッド層11を0.2 μ mの厚さで成長させた。

【0107】p型クラッド層11を成長後、TMGとTMAとCp₂Mgの供給を止め、窒素を18リットル/分、アンモニアを2リットル/分、で流しながら、基板6の温度を室温程度にまで冷却させて、基板6の上に窒

化ガリウム系化合物半導体が積層されたウェハを反応管から取り出した。

【0108】尚、有機金属化合物であるTMGと、TMIと、TMAと、Cp₂Mgはすべて水素キャリアガスによって気化することで、反応管に供給した。

【0109】このようにして形成した窒化ガリウム系化合物半導体からなる積層構造に対して、別途アニールを施すことなく、その表面上に、蒸着法により、ニッケル(Ni)と金(Au)をそれぞれ5nmの厚さで全面に積層した後、フォトリソグラフィ法とウェットエッチング法により、光透過性電極12を形成した。

【0110】この後、光透過性電極12と露出したp型クラッド層11の上にCVD法によりSiO₂からなる絶縁膜(図示せず)を0.5μmの厚さで堆積させ、フォトリソグラフィ法と反応性イオンエッチング法により、光透過性電極12を覆うと同時にp型クラッド層11の表面の一部を露出させる絶縁膜からなるマスクを形成した。

【0111】次に、上記のマスクを用いて、塩素系ガスを用いた反応性イオンエッチング法により、露出させたp型クラッド層11の表面側から、p型クラッド層11と中間層10と発光層9と第2のn型クラッド層8を約0.4μmの深さで除去して、第1のn型クラッド層7の表面を露出させた。

【0112】上記の工程の後、一旦、絶縁膜をウェットエッチング法により除去して、蒸着法およびフォトリソグラフィ法により、光透過性電極12の表面上の一部と、露出させた第1のn型クラッド層7の表面の一部とに、0.1μm厚のチタン(Ti)と0.5μm厚のAuを積層して、それぞれn側電極13とp側電極14とした。その後、プラズマCVD法とフォトリソグラフィ法により、光透過性電極12の表面を被覆する0.2μm厚のSiO₂からなる絶縁性膜(図示せず)を形成した。

【0113】この後、基板6の裏面から、サファイアと、さらにGaNを厚さ10μm程度研磨除去することで、厚さ約100μmのウェハとし、スクライブによりチップ状に分離した。

【0114】このチップを電極形成面側を上向きにしてステムに接着した後、チップのp側電極14とn側電極13をそれぞれステム上の電極にワイヤで結線し、その後樹脂モールドして発光素子を作製し、試料3とした。この発光素子を20mAの順方向電流で駆動したところ、ピーク波長470nmの青色で発光した。このときの発光出力は2.5mW、順方向動作電圧は3.5Vであり、すぐれた発光特性を得ることができた。

【0115】なお、以上説明した実施の形態では主として発光ダイオードに適用した例を説明したが、本発明は発光ダイオードに限らず、窒化ガリウム系化合物半導体

を用いた半導体レーザ等の発光素子に適用することも可能である。

【0116】

【発明の効果】本発明により以下の効果を奏することができる。

【0117】有機溶媒による洗浄および乾燥において、基板表面の有機物等の汚染物を有効に除去できるとともに、有機溶媒を煮沸しないため、有機洗浄工程におけるハイドロカーボンの基板表面への強固な付着を防止することができる。

【0118】また、有機洗浄により基板表面にハイドロカーボンが付着した場合にも、酸やアルカリ洗浄、又は紫外線オゾン洗浄を行うことにより、基板表面に付着したハイドロカーボンを効率的に除去することができる。

【0119】さらに、有機洗浄を行わず、酸およびアルカリ洗浄を行うことにより、有機溶媒自体によるハイドロカーボンの基板表面への付着を防止することができる。

【0120】これにより、洗浄した基板の上に作製した窒化ガリウム系化合物半導体よりなる発光素子の発光出力の低下をなくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)本発明の実施の形態1に係る基板洗浄工程のフローチャート

(B)本発明の実施の形態2に係る基板洗浄工程のフローチャート

(C)本発明の実施の形態3に係る基板洗浄工程のフローチャート

(D)本発明の実施の形態4に係る基板洗浄工程のフローチャート

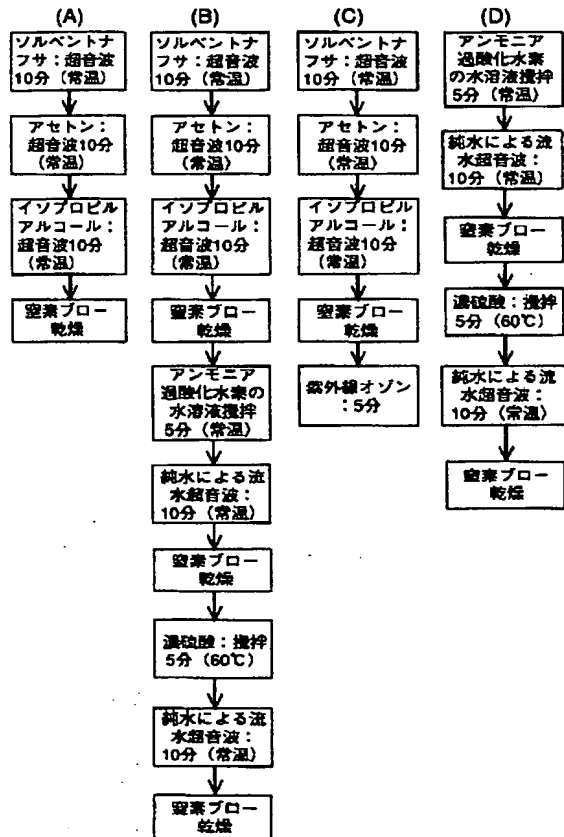
【図2】本発明の実施例1から4および比較例1に係る基板の洗浄方法を適用した窒化ガリウム系化合物半導体の層構造を表す断面図

【図3】本発明の実施例2に係る基板の洗浄方法を適用した窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光素子の層構造を表す断面図

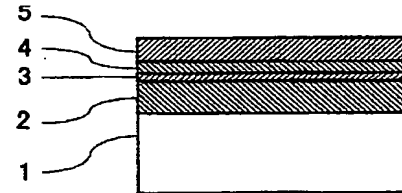
【符号の説明】

- 1、6 基板
- 2、4 GaN層
- 3 井戸層
- 5 最上層
- 7 第1のn型クラッド層
- 8 第2のn型クラッド層
- 9 発光層
- 10 中間層
- 11 p型クラッド層
- 12 光透過性電極
- 13 n側電極
- 14 p側電極

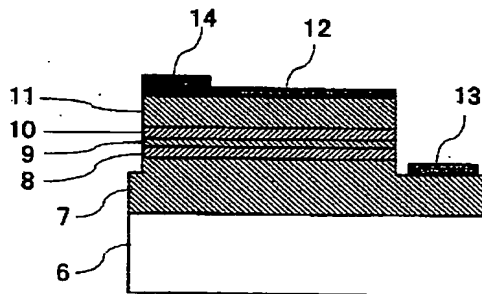
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

B 08 B 7/00

識別記号

F I

B 08 B 7/00

テマコード（参考）

(72) 発明者 品川 修一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 3B116 AA03 AB01 BB03 BB83 BC01
CC03 CC05
3B201 AA03 AB01 BB04 BB82 BB83
BB89 BB92 BB93 BB95 BB96
BC01 CB15 CC12 CC21

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-043270
(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
B08B 3/08
B08B 3/10
B08B 7/00

(21)Application number : 2000-222297
(22)Date of filing : 24.07.2000

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(72)Inventor : TAKEISHI HIDEMI
KAMEI HIDENORI
SHINAGAWA SHUICHI

(54) METHOD FOR CLEANING SUBSTRATE FOR GROWTH OF GALLIUM- NITRIDE BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate cleaning method which can prevent rigid hydrocarbon on the substrate surface with organic cleaning process and can effectively remove hydrocarbon even when such hydrocarbon is deposited on the substrate surface.

SOLUTION: In organic cleaning of a substrate, hydrocarbon in an organic solvent is prevented from adhering rigidity to the substrate surface by maintaining all organic solvents used at the temperature lower than the boiling point thereof. Moreover, the hydrocarbon deposited to the substrate surface can be removed effectively, by cleaning with acid and alkali or cleaning with ultraviolet-ray ozone after organic cleaning of the substrate. In addition, deposition of hydrocarbon to the substrate surface can be prevented by using acid and alkali for cleaning substrate in place of an organic solvent.

